



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C08F 255/00, 279/00, C08L 51/00, 51/04, 23/00, 67/00, 69/00, 77/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO97/21745  (43) 国際公開日 1997年6月19日(19.06.97)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP96/03591 (22) 国際出願日 1996年12月6日(06.12.96) (30) 優先権データ 特願平7/345801 1995年12月8日(08.12.95) JP 特願平7/350635 1995年12月22日(22.12.95) JP  (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION)[JP/JP] 〒530 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 Osaka, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 小澤伸二(OZAWA, Shinji)[JP/JP] 〒604 京都府京都市中京区二条通車屋町東入仁王門町20 Kyoto, (JP) 後藤正興(GOTO, Masaoki)[JP/JP] 〒655 兵庫県神戸市垂水区塩屋町六丁目31-17 三青荘 Hyogo, (JP) 玉井和彦(TAMAI, Kazuhiko)[JP/JP] 〒655 兵庫県神戸市垂水区舞子台六丁目6-5-30 Hyogo, (JP)</p>	<p>栗本健二(KURIMOTO, Kenji)[JP/JP] 〒655 兵庫県神戸市垂水区舞子台二丁目9-30-1219 Hyogo, (JP) (74) 代理人 弁理士 萩野 平、外(HAGINO, Taira et al.) 〒107 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル28階 栄光特許事務所 Tokyo, (JP)  (81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  添付公開書類 国際調査報告書</p>	
<p>(54)Title: GRAFTED POLYOLEFIN RESIN AND THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION CONTAINING THE SAME (54)発明の名称 グラフト変性ポリオレフィン系樹脂及びこれを含有してなる熱可塑性樹脂組成物  (57) Abstract A grafted polyolefin resin prepared by grafting (a-1) a polyolefin resin prepared using a single-site catalyst with (a-2) a specific glycidyl compound (a-2a) and/or an unsaturated glycidyl ester (a-2b) or with the above component (a-2) and (a-3) a vinylic monomer in the presence of (a-4) a free radical polymerization initiator; and a resin composition comprising this resin and a thermoplastic resin.</p>		

(57) 要約

(a-1) シングルサイト触媒で製造されたポリオレフィン系樹脂に対して、(a-2) 特定のグリシジル基を有する化合物(a-2a)及び/又は不飽和グリシジルエステルからなるグリシジル基を有する化合物(a-2b)、又は前記(a-2)成分及び(a-3)ビニル系単量体を(a-4)ラジカル開始剤の存在下で重合させてなるグラフト変性ポリオレフィン系樹脂及びこれと熱可塑性樹脂からなる樹脂組成物。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AM	アルメニア	ES	スペイン	LS	レソト	SD	スーダン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
AU	オーストラリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
AZ	アゼルバイジャン	GAB	ガボーン	LV	ラトヴィア	SI	スロベニア共和国
BB	バルバドス	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BE	ベルギー	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BG	ブルガリア	GH	ガーナ	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BJ	ベナン	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラ	TD	チャド
BR	ブラジル	GR	ギリシャ		ヴィア共和国	TG	トーゴ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TJ	タジキスタン
CA	カナダ	IE	アイアランド	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CC	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MR	モーリタニア	TR	トルコ
CG	コンゴ	IT	イタリア	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	JP	日本	MX	メキシコ	UA	ウクライナ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CM	カメルーン	KC	キルギスタン	NL	オランダ	US	米国
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン共和国
CZ	チェコ共和国	KR	大韓民国	NZ	ニュージーランド	VN	ヴェトナム
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	PL	ポーランド	YU	ユーゴスラビア
DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	PT	ポルトガル		
		LK	スリランカ	RO	ルーマニア		

## 明 細 書

グラフト変性ポリオレフィン系樹脂及びこれを含有してなる熱可塑性樹脂組成物

## 技術分野

本発明は、グラフト変性ポリオレフィン系樹脂及びこれを含有してなる熱可塑性樹脂

- 5 組成物に関する。更に詳しくは、自動車部品、家電部品、工業用部品、スポーツ用品、家具類等に好適に用いることができ、流動性、ウェルド特性、耐衝撃特性等の改善を実現した樹脂組成物に関する。

## 背景技術

- 10 ポリオレフィン系樹脂は、優れた機械的性質、化学的性質、物理的性質、成形加工性を有し、安価なプラスチック材料として用いられている。この中でも、オレフィン系エラストマー、例えば、エチレン-プロピレン共重合体あるいはエチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体は、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂またはポリカーボネート樹脂といった熱可塑性樹脂に配合して、かかる樹脂の軽量化や衝撃特性等の機械的性質
- 15 を改善しようとする試みがなされている。しかし、非極性のオレフィン系エラストマーは、これら熱可塑性樹脂との相溶性が悪いため、単に両者を配合しても均一に分散せず、逆に剛性、耐衝撃性等の機械特性が低下し、意図した諸物性を有する組成物は得られない。さらに界面接着強度の低下によって、ウェルド特性が著しく損なわれるといった欠点がある。
- 20 そこで、熱可塑性樹脂とオレフィン系エラストマーの相溶性を改良する方法として、特公平6-15659号には不飽和エポキシ単量体等で変性したエチレン-プロピレン共重合体やエチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体（グラフト共重合体）をポリエステル樹脂に配合する方法が、特公平6-27254号には該グラフト共重合体をポリカーボネート樹脂に配合する方法が、特公平7-30163号には該グラフト共重合
- 25 体をポリエステル樹脂／ポリカーボネート樹脂に配合する方法が開示されている。さらに特公平7-42339号にはエポキシ単量体をエチレン-プロピレン共重合体やエチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体に塊状グラフト重合したグラフト共重合体を

ポリエステル樹脂等に配合する方法が開示されている。これらはいずれも熱可塑性樹脂の衝撃特性及びウェルド特性を改善しようと試みたものだが、改善効果は充分とはいえない。

また、国際特許出願WO 8 6 0 4 0 7 6号にはグリシジルメタクリレートで変性したエチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体をポリエステルやポリアミド樹脂に配合する方法が、米国特許5 3 4 9 0 2 7号には特定のエポキシ単量体で変性したポリオレフィン樹脂をポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂に配合する方法が提案されているが、これらは該樹脂組成物のウェルド特性を改善するものではなかった。さらに、ポリエステル系樹脂等との反応性を有するグリシジル化合物で変性するため、相溶性の向上に反して、樹脂組成物の流動性の低下が起こるという問題もあり改善が求められている。

上述した公知のエポキシ変性ポリオレフィン系樹脂は、本願における特殊な製造方法により作られたポリオレフィンについての記載はなく、そのため本願の目的とする流動性、ウェルド特性、耐衝撃特性等がほとんど改良されていないのが現状である。

一方でメタロセン系触媒や幾何学的に拘束された触媒のような特殊な構造の触媒（シングルサイト触媒）により製造されたポリオレフィン樹脂を熱可塑性樹脂に配合する方法も試みられている。例えば米国特許5 4 1 6 1 4 8号にはシングルサイト触媒で製造されたエチレン系ポリマーをポリカーボネート樹脂に配合する方法が挙げられているが、両樹脂の相溶性は必ずしも充分ではなくウェルド特性の改善にはほど遠いものであった。

従って、本発明は、特定のポリオレフィン系樹脂に、グリシジル基を有する化合物、又はグリシジル基を有する化合物及びビニル系単量体を付加させたグラフト変性ポリオレフィン系樹脂及びこれと熱可塑性樹脂からなる、流動性、ウェルド特性、耐衝撃性をバランス良く備えた樹脂組成物を提供するものである。

#### 発明の開示

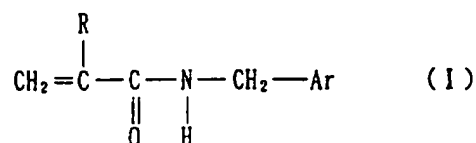
本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定のポリオレフィン系樹脂にグリシジル基を有する化合物、又はグリシジル基を有する化合物及びビニル系単量体を、ラジカル開始剤存在下で反応せしめて得られるグラフト変性ポリオレフィン系樹

脂及びこれと熱可塑性樹脂からなる樹脂組成物が上記目的を達成できることを見出し、本発明に達した。

即ち、本発明の第1は、

(a-1) シングルサイト触媒で製造されたポリオレフィン系樹脂100重量部に対し  
5 て、

(a-2) 下記一般式(I)



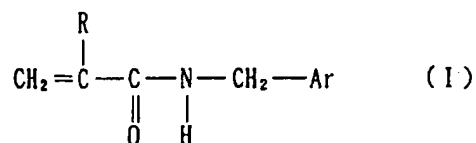
(式中、Arは少なくとも1個のグリシジルオキシ基と結合した炭素数6～23の芳香族炭化水素基を示し、Rは水素原子またはメチル基を示す。)

10 で表されるグリシジル基を有する化合物(a-2a)及び/又は不飽和グリシジルエステルからなるグリシジル基を有する化合物(a-2b)0.1～30重量部を(a-2)成分100重量部に対して0.001～10重量部の(a-4)ラジカル開始剤の存在下で重合させてなるグラフト変性ポリオレフィン系樹脂を内容とするものである。

本発明の第2は、

15 (a-1) シングルサイト触媒で製造されたポリオレフィン系樹脂100重量部に対し  
て、

(a-2) 下記一般式(I)



20 (式中、Arは少なくとも1個のグリシジルオキシ基と結合した炭素数6～23の芳香族炭化水素基を示し、Rは水素原子またはメチル基を示す。)

で表されるグリシジル基を有する化合物(a-2a)及び/又は不飽和グリシジルエステルからなるグリシジル基を有する化合物(a-2b)0.1～30重量部、及び(a-3)ビニル系単量体1～500重量部を、(a-2)成分と(a-3)成分の合計100重量部に対して0.001～10重量部の(a-4)ラジカル開始剤の存在下で重  
25 合させてなるグラフト変性ポリオレフィン系樹脂を内容とするものである。

本発明の第3は、

上記本発明第1又は第2の(A)グラフト変性ポリオレフィン系樹脂1～99重量%と、(B)ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂およびポリカーボネート樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂99～1重量%よりなる熱可塑性樹脂組成物を内容とするものである。

さらに本発明の第4は、

上記本発明第3の(D)熱可塑性樹脂組成物100重量部に対して、(C)未変性ポリオレフィン系樹脂を1～100重量部配合してなる熱可塑性樹脂組成物を内容とするものである。

10 さらに本発明の第5は、

上記本発明の第3又は第4の(D)熱可塑性樹脂組成物100重量部に対して、芳香族ビニル系樹脂を1～100重量部配合してなる熱可塑性樹脂組成物を内容とするものである。

さらにまた、本発明の第6は、

15 上記本発明の第3又は第4又は第5の(D)熱可塑性樹脂組成物100重量部に対して、(E)フィラーを1～100重量部配合してなる熱可塑性樹脂組成物を内容とするものである。

発明を実施するための最良の形態

20 本発明で用いられる(a-1)ポリオレフィン系樹脂は、シングルサイト触媒を用いて製造されたものである。

シングルサイト触媒とは、特公平4-12283号公報、特開昭60-35006号公報、特開昭60-35007号公報、特開昭60-35008号公報、特開昭63-280703号公報、特開平3-163088号公報、米国特許第5272236号明細書に記載されているシクロペンタジエニル或いは置換シクロペンタジエニル等のシクロペンタジエニル骨格を1つ以上有するメタロセン系触媒、及び幾何学的に拘束された触媒等の活性点が均一である触媒である。好ましく使用される金属原子はチタン、ジルコニウム、ハフニウムである。

メタロセン系触媒としては、例えば、シクロペンタジエニルジルコニウムトリクロラ

- イド、ペンタメチルシクロペンタジエニルジルコニウムトリクロライド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムモノメチルモノクロライド、ビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、ビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、
- 5   ビス（エチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジアルキル、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジフェニル、ジメチルシリルジシクロペンタジエニルジルコニウムジメチル、メチルホスフィンジシクロペンタジエニルジルコニウムジメチルなどのジルコニウム化合物；ビス（インデニル）チタンジフェニル、ビス（シクロペンタジエニル）チタンジアルキル、ビ
- 10   ス（シクロペンタジエニル）チタンジフェニル、ビス（メチルシクロペンタジエニル）チタンジアルキル、ビス（1，2-ジメチルシクロペンタジエニル）チタンジクロライド、などのチタン化合物；ビス（シクロペンタジエニル）ハフニウムジクロライド、ビス（シクロペンタジエニル）ハフニウムジメチル、などのハフニウム化合物が挙げられる。
- 15   また幾何学的に拘束された触媒としては、例えば、（ $t$ -ブチルアミド）（テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル）-1，2-エタンジイルジルコニウムジクロライド、（ $t$ -ブチルアミド）（テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル）-1，2-エタンジイルチタンジクロライド、（メチルアミド）（テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル）-1，2-エタンジイルジルコニウムジクロライド、（メチルアミド）
- 20   （テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル）-1，2-エタンジイルチタンジクロライド、（エチルアミド）（テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル）メチレンチタンジクロライド、（ $t$ -ブチルアミド）ジベンジル（テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル）シランジルコニウムジベンジル、（ベンジルアミド）ジメチル（テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル）シランチタンジクロライド、（フェニルホスフ
- 25   イド）ジメチル（テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル）シランジルコニウムジベンジル、（ $t$ -ブチルアミド）ジメチル（テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル）シランチタンジメチルなどが挙げられる。

本発明におけるシングルサイト触媒は助触媒を同時に用いることができる。好ましい助触媒としては、有機アルミニウムオキシ化合物またはホウ素系化合物が挙げられる。

さらに好ましくは、メチルアルモキサンまたはトリス（ペンタフルオロフェニル）ボランである。

また上記シングルサイト触媒で製造された（a-1）ポリオレフィン系樹脂の重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）の比で表される分子量分布（Mw/Mn）は  
5 3.5以下であり、好ましくは1.5～2.5の範囲である。さらに好ましくは1.7～2.3の範囲である。上記範囲を外れると、流動性・成形加工性が悪くなり、さらに機械特性等のバランスも悪くなる傾向がある。この分子量分布は、例えば、通常のゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー法（GPC）で直接測定することができ、又は、ASTM D-1238に記載されたようにして、190℃/10kgf及び19  
10 0℃/2.16kgfの条件におけるメルトインデックスの比であるメルトフロー比（ $I_{10}/I_2$ ）を測定することによっても求めることができる。

上記（a-1）ポリオレフィン系樹脂でも好ましいのは、メルトフロー比（ $I_{10}/I_2$ ）が5.63以上であり、分子量分布（Mw/Mn）が下記式（II）

$$Mw/Mn \leq (I_{10}/I_2) - 4.63 \quad (II)$$

15 で表されることを特徴とするポリオレフィン系樹脂である。 $I_{10}/I_2$ 値が上記範囲よりも小さい場合には、剪断感性が低くなり、成形・加工性に問題が生じる。また機械特性等のバランスの点で上記式（II）で表されるメルトフロー比及び分子量分布が好ましい。

このように本発明で用いられる（a-1）ポリオレフィン系樹脂は、狭い分子量分布  
20 及び高い剪断感性を有することをも特徴とし、その結果、良好な流動性、成形・加工性、さらには熱可塑性樹脂への良好な分散性を有するグラフト変性ポリオレフィン系樹脂を得ることができる。

（a-1）ポリオレフィン系樹脂の密度は0.95g/cm<sup>3</sup>以下であり、好ましくは0.88g/cm<sup>3</sup>以下である。

25 本発明の（a-1）ポリオレフィン系樹脂を構成するモノマーとしては、炭素数が2～20の $\alpha$ -オレフィン、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、3-メチル-1-ブテン等が挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いら



れる。

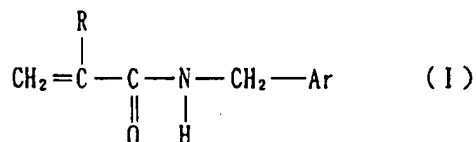
また、上記 $\alpha$ -オレフィンと共重合可能なエチレン性不飽和単量体としては、例えば、ジエン類、エチレン性不飽和ニトリル化合物、不飽和脂肪族及び芳香族ビニル化合物等が挙げられる。

- 5 これらモノマーの組み合わせとして好ましいのは、エチレンと炭素数が3～10の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であり、さらに好ましいのは、エチレンと1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテンからなる群から選ばれる少なくとも1種の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体である。さらに流動性、成形加工性及び樹脂組成物のウェルド特性等の点から、エチレンと1-オクテンとの共重合体が最も好ましい。
- 10 また(a-1)ポリオレフィン系樹脂として、エチレンと炭素数が3～10の $\alpha$ -オレフィンさらに非共役ジエン類との三元共重合体も好ましく、特にエチレン、プロピレン、非共役ジエンの三元共重合体が好ましい。

本発明で用いられる上記性質を有する(a-1)ポリオレフィン系樹脂としては、例えば、ダウケミカル社から市販されているエチレン-オクテン共重合体(商品名ENG

- 15 AGE EG8100、EG8150又はEG8200等)等が挙げられ、これらを使用することもできる。

上記(a-1)ポリオレフィン系樹脂を変性するためのグリシジル基を有する化合物(a-2)は本発明の重要な構成要素であり、下記一般式(I)



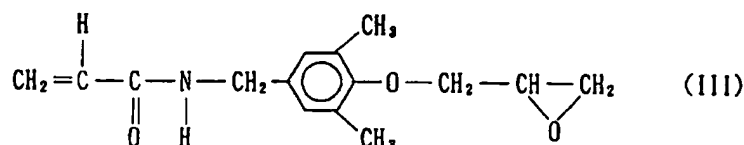
- 20 (式中、Arは少なくとも1個のグリシジルオキシ基と結合した $\text{C}_6\sim\text{C}_{23}$ の芳香族炭化水素基を示し、Rは水素原子又はメチル基を示す。)で表されるグリシジル基を有する化合物(a-2a)、一般式(I)で表されるグリシジル基を有する化合物(a-2a)と不飽和グリシジルエステルからなるグリシジル基を有する化合物(a-2b)との混合物、又は不飽和グリシジルエステルからなるグリシジル基を有する化合物(a-2b)が好ましく用いられる。

一般式(I)で表されるグリシジル基を有する化合物は、分子内にそれぞれ少なくとも1個のアクリルアミド基とグリシジル基を持つ化合物に由来する。アクリルアミド基

とは、アクリルアミド基の他にメタクリルアミド基も含む。

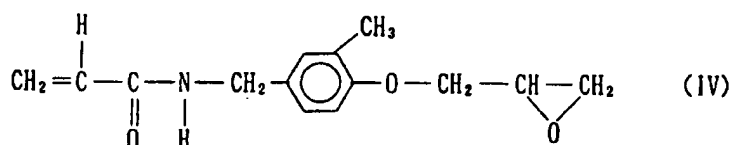
このような化合物は、例えば、特開昭60-130580号に記載されたような方法で製造することができる。即ち、少なくとも1個のフェノール性水酸基を有する芳香族炭化水素とN-メチロールアクリルアミド又はN-メチロールメタクリルアミドを酸性触媒の存在下に縮合させた後、水酸基をエピハロヒドリンによりグリシジル化することによって目的の化合物が得られる。上記の少なくとも1個のフェノール性水酸基を有する芳香族炭化水素としては、炭素数6~23のフェノール化合物が用いられる。該フェノール化合物の具体例としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、カルバクロール、チモール、ナフトール、レゾルシン、ヒドロキノン、ピロガロール、フェナントロールなどが挙げられる。なかでもアルキル置換基を有する1価フェノールが好適である。

例えば、出発物質として2, 6-キシレノールとN-メチロールアクリルアミドを用いた場合には、下記構造式 (III)



15 で表される化合物を得ることができる。

また、出発物質としてオルトクレゾールとN-メチロールアクリルアミドを用いた場合には、下記構造式 (IV)



で表される化合物を得ることができる。

20 これらの中でも、構造式 (III) で表される化合物が特に好適に用いられる。

本発明で使用される (a-2b) 不飽和グリシジルエステルからなるグリシジル基を有する化合物としては、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、イタコン酸のモノ及びジグリシジルエステル、ブテントリカルボン酸のモノ、ジ及びトリグリシジルエステル、シトラコン酸のモノ及びジグリシジルエステル、エンドービスービスクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸のモノ及びジグリシジル

エステル、エンドーシスービスクロ〔2, 2, 1〕ヘプト-5-エン-2-メチル-2, 3-ジカルボン酸のモノ及びジグリシジルエステル、アリルコハク酸のモノ及びジグリシジルエステル、p-スチレンカルボン酸のグリシジルエステル等が挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。これらの中でも、コスト及び(a-1) 5) ポリオレフィン系樹脂へのグラフト重合性等の点からグリシジルメタクリレートが好ましい。

(a-2) 一般式(1)で表される化合物又は不飽和グリシジルエステルの使用量は、(a-1) ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して0.1~30重量部、好ましくは0.5~30重量部である。上記範囲より多い場合は樹脂組成物の機械特性、流動10 性の低下を招き、少ない場合は樹脂改質効果及び相溶化効果が乏しい。(a-2) 成分として、(a-2a) 一般式(1)で表されるグリシジル基を有する化合物と(a-2b) 不飽和グリシジルエステルからなるグリシジル基を有する化合物の混合物を用いる場合の配合割合は、両者の和が0.1~30重量部、好ましくは0.5~30重量部である。

15 また、この混合物中の(a-2b) 不飽和グリシジルエステルからなるグリシジル基を有する化合物の配合割合は、(a-2a) 一般式(1)で表されるグリシジル基を有する化合物100重量部に対して、1~1000重量部、好ましくは1~500重量部、更に好ましくは10~500重量部である。上記範囲より多い場合は、樹脂組成物の流動性の低下が起き、少ない場合は機械特性などの物性バランスが悪くなる傾向がある20 。

本発明のグラフト変性ポリオレフィン系樹脂は、上記(a-1) ポリオレフィン系樹脂、(a-2) グリシジル基を有する化合物から構成されるが、さらに(a-3) 成分としてビニル系単量体を添加することができる。この(a-3) ビニル系単量体は、主鎖ポリオレフィン系樹脂の切断あるいは不均一なグラフト重合を防ぐことができ、添加25 するのが好ましい。

本発明で使用される(a-3) ビニル系単量体としては、例えば芳香族ビニル化合物としては、スチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、及びジビニルベンゼン等が、炭素数が1~22であるメタクリル酸アルキルエステルとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸

エチル、メタクリル酸-*i*-プロピル、メタクリル酸-*n*-ブチル、メタクリル酸-*t*-ブチル、メタクリル酸アリル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル及びメタクリル酸ステアрил等が、炭素数が1~22であるアクリル酸アルキルエステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸-*i*-プロピル、アクリル酸-*n*-ブチル、アクリル酸-*t*-ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル及びアクリル酸ステア  
5 リル等が、炭素数が1~22であるビニルアルキルエーテルとしては、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニル-*n*-プロピルエーテル、ビニル-*i*-プロピルエーテル、ビニル-*i*-ブチルエーテル、ビニル-*n*-アミルエーテル、ビニル-*i*-アミルエーテル、ビニル-2-エチルヘキシルエーテル及びビニルオクタデシルエー  
10 テル等が、不飽和ニトリル化合物としては、アクリロニトリル、及びメタクリルニトリル等が、不飽和アミノ化合物としては、アクリルアミド、及びメタクリルアミド等が、マレイン酸ジ-アルキルエステルとしては、マレイン酸ジ-*n*-アミルエステル、マレイン酸ジ-*n*-ブチルエステル、マレイン酸ジ-*i*-アミルエステル、マレイン酸-*i*-ブチルエステル、マレイン酸ジメチルエステル、マレイン酸ジ-*n*-プロピルエス  
15 テル、マレイン酸ジ-オクチルエステル及びマレイン酸ジノニルエステル等が、炭素数が1~8のアリルアルキルエーテルとしては、アリルエチルエーテル及びアリル-*n*-オクチルエーテル等が、ジエン化合物としては、ジシクロペンタジエン、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、フェニルプロパジエン、シクロペンタジエン、1,5-ノルボルナジエン、1,3-シクロヘキサジエン、1,4-シクロヘキサジエン、1,5-  
20 シクロヘキサジエン、及び1,3-シクロオクタジエン等が挙げられ、また、他のビニルモノマーとしてはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸及び酢酸ビニル等が挙げられる。これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。

これらの中でも、コスト、(a-2)一般式(1)で表されるグリシジル基を有する化合物及び/又は不飽和グリシジルエステルからなるグリシジル基を有する化合物との  
25 共重合性、及び(a-1)ポリオレフィン系樹脂へのグラフト重合性等の点からスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸アリル、酢酸ビニル及びアクリロニトリル、又はこれらの2種以上の混合物が好ましい。

(a-3)ビニル系単量体の配合割合は、(a-1)ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して1~500重量部、好ましくは1~200重量部、更に好ましくは1~1

00重量部である。上記範囲より多い場合は、ビニル系単量体同士の重合が主体となる傾向がある。

本発明で用いられる(a-4)ラジカル開始剤としては、例えば、メチルエチルケトンパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、*n*-ブチル-4,4-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)バレレート、2,5-ジメチルヘキサシ-2,5-ジハイドロパーオキシド、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(*t*-ブチルパーオキシ-*m*-イソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキシ-3、ベンゾイルパーオキシド等の有機過酸化物類、あるいは例えば、1,1'-アゾビス(シクロヘキサ-1-カルボニトリル)、1-[(1-シアノ-1-メチルエチル)アゾ]ホルムアミド、2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2,4-ジメチル-バレロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルペンタン)、2,2'-アゾビス(2-アセトキシプロパン)、2,2'-アゾビス(2-アセトキシブタン)等のアゾ系化合物が挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。また、これらラジカル重合開始剤はグラフト重合条件に応じ、あるいは得られる重合体の分子量、粘度等に応じて所望のものを適宜選択できる。

上記(a-4)ラジカル開始剤の使用量は、(a-2)一般式(1)で表されるグリシジル基を有する化合物及び/又は不飽和グリシジルエステルからなるグリシジル基を有する化合物と(a-3)ビニル系単量体との合計量100重量部に対して0.001~10重量部であり、好ましくは0.05~3重量部である。上記範囲より多い場合は過度の架橋による増粘あるいは主鎖の切断による分子量の低下が顕著となり、上記範囲より少ない場合は重合が不十分となる。

25 本発明の(A)グラフト変性ポリオレフィン系樹脂を重合する方法の具体例としては、例えば、(a-1)成分、(a-2)成分、および(a-4)成分を含有する水性懸濁液を調製し、該水性懸濁液中の(a-2)成分を(a-1)成分に含浸させ、(a-2)成分を重合させる方法、または(a-1)成分、(a-2)成分、(a-3)成分、および(a-4)成分を含有する水性懸濁液を調製し、該水性懸濁液中の(a-2)

成分と (a-3) 成分を (a-1) 成分に含浸させ、(a-2) 成分と (a-3) 成分を重合させる方法が挙げられる。

水性懸濁液中の (a-1) 成分、(a-2) 成分、(a-3) 成分および (a-4) 成分の割合は、(a-1) 成分 100 重量部に対して、(a-2) 成分 0.1~30 重量部、好ましくは 0.5~25 重量部、(a-3) 成分 0~500 重量部、好ましくは 1~500 重量部、さらに好ましくは 1~100 重量部、(a-4) 成分が前記 (a-2) 成分と (a-3) 成分との合計 100 重量部に対して 0.001~10 重量部、好ましくは 0.05~5 重量部の範囲である。

上記製造方法において、成分 (a-3) ビニル系単量体を添加することは、(a-2) 成分が (a-1) 成分に対してより均一に含浸、グラフト重合するという点で好ましいが、(a-3) 成分の割合が上記範囲よりも多い場合には、ビニル系単量体同士の重合が主体となり、機械物性の低下を招く恐れがある。

また、他の (A) グラフト変性ポリオレフィン系樹脂の重合方法としては、(a-1) 成分、(a-2) 成分、および (a-4) 成分を混合した後、押出機等の加熱混練装置を用いて熔融混練させることにより、(a-2) 成分を (a-1) 成分に重合させる方法、または (a-1) 成分、(a-2) 成分、(a-3) 成分、および (a-4) 成分を混合した後、押出機等の加熱混練装置を用いて熔融混練させることにより、(a-2) 成分と (a-3) 成分を (a-1) 成分に重合させる方法が挙げられる。

この場合の (a-1) 成分、(a-2) 成分、(a-3) 成分および (a-4) 成分の割合は、(a-1) 成分 100 重量部に対して、(a-2) 成分 0.1~30 重量部、好ましくは 0.5~25 重量部、(a-3) 成分 0~100 重量部、好ましくは 1~100 重量部、さらに好ましくは 1~50 重量部、(a-4) 成分が前記 (a-2) 成分と (a-3) 成分との合計 100 重量部に対して 0.001~10 重量部、好ましくは 0.05~5 重量部の範囲である。

この製造方法においても、成分 (a-3) ビニル系単量体を添加することで、(a-2) 成分が (a-1) 成分に対してより均一にグラフト重合するが、(a-3) 成分の割合が上記範囲よりも多い場合には、過剰のビニル系単量体が留去してしまい、悪臭の発生や機械物性の低下を招く恐れがある。

本発明で用いられる (B) 熱可塑性樹脂の一つであるポリエステル樹脂としては、芳

香族ジカルボン酸あるいはそのエステル形成性誘導体と、ジオールあるいはそのエステル誘導体とを主成分とする縮合反応により得られる重合体ないし共重合体、あるいはラク톤の開環重合体等が挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。

- 5 上記芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、ビス(p-カルボキシフェニル)メタン、アントラセンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、あるいはそれらのエステル形成性誘導体等が挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。
- 10 上記ジオール成分としては、C<sub>2</sub>~C<sub>10</sub>の脂肪族ジオール、即ちエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 8-オクタンジオール、シクロヘキサンジオール等、あるいは分子量400~6000の長鎖グリコール、即ちポリエチレングリコール、ポリ-1, 3-プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等が例示され、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。

本発明のポリエステル系樹脂としては、具体的にはポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレート等が挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。これらの中で、機械特性、耐熱性、成形性のバランスから、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、又はそれらの混合物が好ましい。

20

本発明で用いられる(B)熱可塑性樹脂の一つであるポリアミド樹脂は、通常「ナイロン」と呼ばれ、酸アミド結合(-CONH-)を繰り返し単位に持つものであれば特に制限無く用いることができる。具体例としては、脂肪族アミノ酸、ラクタム、ジアミンとジカルボン酸とを主成分とする縮合反応により得られる重合体、あるいは前記脂肪族成分に少量の芳香族成分や他の脂肪族成分が導入された共重合ポリアミド等が挙げられる。

25

前記脂肪族アミノ酸としては、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸及び12-アミノドデカン酸等が挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用い

られる。

また、上記ラクタムとしては、 $\epsilon$ -カプロラクタム及び $\omega$ -ラウロラクタム等が挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。

- また、前記ジアミンとしては、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、
- 5 ウンデカメチレンジアミン及びドデカメチレンジアミン等が挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。

前記ジカルボン酸としては、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸及びジグリコール酸等が挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。

- 10 前記ポリアミド樹脂の具体的例としては、ポリカプロラクタム（ナイロン-6）、ポリヘキサメチレンアジバミド（ナイロン-66）、ナイロン-610、ポリテトラメチレンアジバミド（ナイロン-46）、ポリドデカンアミド（ナイロン-12）、ナイロン-9、ナイロン-11等が挙げられる。これらは2種以上の共重合体であってもよく、2種以上の混合物でもよい。

- 15 本発明で用いられる（B）熱可塑性樹脂の一つであるポリカーボネート樹脂としては、芳香族ポリカーボネート系樹脂、脂肪族ポリカーボネート系樹脂、脂肪族-芳香族ポリカーボネート樹脂等を挙げることができ、これらの中でも芳香族ポリカーボネート系樹脂が好ましく用いられる。

芳香族ポリカーボネート系樹脂は、一般に、芳香族ジヒドロキシ化合物とカーボネー

- 20 ト前駆体とを反応せしめて製造される。

- 上記芳香族ジヒドロキシ化合物としては、例えば、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（通称ビスフェノールA）、ビス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシ-3, 5-ジプロムフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）プロパン等のビスフェノール類、ビス（4-ヒドロキシフェニル）エーテル、ビス（3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル）エーテル等の二価フェノールエーテル類、p, p'-ジヒドロキシジフェニル、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニル等のジヒドロキシジフェニル類、ビス（4-ヒドロキシフェニル）サルホン、ビス（3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）サ
- 25



ルホン等のジヒドロキシアリアルサルホン類、レゾルシノール、ヒドロキノン等のジヒドロキシベンゼン類、1, 4-ジヒドロキシ-2, 5-ジクロロベンゼン、1, 4-ジヒドロキシ-3-メチルベンゼン等のハロ又はアルキル基で置換されたジヒドロキシベンゼン類、ビス(4-ヒドロキシフェニル)サルファイド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキサイド、ビス(3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)スルホキサイド等のジヒドロキシジフェニルサルファイド類及びジヒドロキシジフェニルスルホキサイド類等の化合物を挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。これらの中でも、ビスフェノールAが好適に使用される。

前記カーボネート前駆体としては、例えば、ホスゲン等で代表されるカルボニルハライド類、ジフェニルカーボネート等で代表されるカルボニルエステル類、またはハロホルメート等が挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。

また、この発明で用いられるポリカーボネート樹脂は、その一部が分岐されていてもよく、例えば、多官能芳香族化合物を2価フェノール及びカーボネート前駆体と反応させた熱可塑性ランダム分岐ポリカーボネート樹脂でもよく、さらに直鎖状のポリカーボネートと分岐状のポリカーボネートの混合物でもよい。

多官能芳香族化合物としては、例えば、1, 1, 1-トリ(4-ヒドロキシフェニル)エタン、トリメリット酸無水物、トリメリット酸、トリメリットイソトリクロライド、4-クロロホルミルフタル酸無水物、ピロメリット酸、ピロメリット酸二無水物、メリット酸、メリット酸無水物、トリメシン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物等が挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。

成分(A)と成分(B)の配合割合は、(A)グラフト変性ポリオレフィン系樹脂1~99重量%と(B)熱可塑性樹脂99~1重量%である。

配合割合が上記範囲から外れると、成分(A)及び成分(B)の特性を合わせ持った樹脂組成物とはならず、実質的にそれぞれ単独の成分となる。

本発明の樹脂組成物には、(A)グラフト変性ポリオレフィン系樹脂と(B)熱可塑性樹脂との反応性を高める触媒を添加することもできる。

上記触媒としては特に制限はなく、一般にカルボン酸基、水酸基あるいはエステル基とグリシジル基との反応を促進する化合物の中から1種又は2種以上の組み合わせで選

択されるが、好ましくは、第3級アミン、第4級アンモニウム塩等のアミン系化合物、  
 フォスフォニウム塩、フォスフィン等のリン系化合物、あるいはイミダゾール類等であ  
 り、(B)熱可塑性樹脂100重量部に対して0.001~2重量部用いられる。

本発明の樹脂組成物の製造方法としては、成分(A)と成分(B)の反応が起こるも  
 5 のであれば特に限定されないが、例えば、各原料を混練装置に投入し熔融混練すること  
 により好適に製造される。混練装置としては、押出機、バンバリーミキサー、ミル、ニ  
 ーダー、加熱ロール等、あるいはこれらを組み合わせて使用することができ、安価に製  
 造する方法としては、単軸あるいは多軸の押出機を使用するのが好ましい。

本発明で用いられる(C)未変性ポリオレフィン系樹脂は、エチレン、プロピレン、  
 10 1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、イソブテン、ブタジエン、  
 イソプレン、クロロプレン、フェニルプロパジエン、シクロペンタジエン、1,3-シ  
 クロヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,3-オクタジエン、1,5-シクロオ  
 クタジエン、メチレンノルボルネン、1,5-ノルボルナジエン、エチリデンノルボル  
 ネン、 $\alpha$ ,  $\omega$ -非共役ジエン類、酢酸ビニル、アクリル酸エチルのモノマー群から1種  
 15 あるいは2種以上の組み合わせで選ばれる単独重合体あるいは共重合体が挙げられ、さ  
 らに2種以上の混合物であってもよい。また、(C)未変性ポリオレフィン系樹脂とし  
 ては、(A)グラフト変性ポリオレフィン系樹脂の製造に用いられる(a-1)シング  
 ルサイト触媒で製造されたポリオレフィン系樹脂を用いることも含まれる。

この中で好ましく用いられるのは、具体的には、プロピレン単独重合体、プロピレン  
 20 -エチレン共重合体、エチレン単独重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン  
 -ブテン共重合体、エチレン-ヘキセン共重合体、エチレン-オクテン共重合体、エチ  
 レン-プロピレン-非共役ジエン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン  
 -アクリル酸エチル共重合体である。

エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体中の非共役ジエンとしては、具体的  
 25 は、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、1,4-ヘプタジエン、6-メチ  
 ル-1,5-ヘプタジエン、1,5-シクロオクタジエン、2,5-ノルボルナジエン  
 、2-メチル-2,5-ノルボルナジエン、5-メチリデン-2-ノルボルネン、5-  
 エチリデン-2-ノルボルネン、5-n-プロピリデン-2-ノルボルネン、5-イソ  
 プロピリデン-2-ノルボルネン、5-n-ブチリデン-2-ノルボルネン、5-イソ

ブチリデン-2-ノルボルネン、メチルテトラヒドロインデン及びリモネン等が挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。

- 上記(C)未変性ポリオレフィン系樹脂の配合割合は、(A)グラフト変性ポリオレフィン系樹脂1~99重量%と(B)ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂及びポリカーボネート樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂99~1重量%からなる(D)熱可塑性樹脂組成物100重量部に対して、1~100重量部、好ましくは2~50重量部である。上記範囲より多い場合は、(B)熱可塑性樹脂との相溶性が低下することから樹脂組成物の機械特性、表面性、流動性等のバランスが悪くなる。

- (C)未変性ポリオレフィン系樹脂の配合方法及び配合順序は特に制限はなく、種々の方法、順序をとりうるものである。

配合方法としては、例えば、各原料を混練装置に投入し熔融混練することにより好適に製造される。混練装置としては、押出機、バンバリーミキサー、ミル、ニーダー、加熱ロール等、あるいはこれらを組み合わせて使用することができ、安価に製造する方法としては、単軸あるいは多軸の押出機を使用するのが好ましい。

- 15 配合順序としては、例えば、(i)成分(A)、成分(B)及び成分(C)とを前述の混練装置に同時に投入して一括混練する方法、(ii)成分(A)と成分(B)とを同時に押出機に投入した後、成分(C)をバレルの途中から投入して混練する方法、(iii)成分(A)と成分(C)とを同時に押出機に投入した後、成分(B)をバレルの途中から投入して混練する方法、(iv)成分(B)と成分(C)とを同時に押出機に投入した後、成分(A)をバレルの途中から投入して混練する方法、(v)成分(B)と成分(C)とを同時に混練装置に投入した後、これをマスターバッチとして取り出し、該マスターバッチと成分(A)とを混練する方法、(vi)成分(A)と成分(B)からなるマスターバッチと成分(C)とを混練する方法、(vii)成分(A)と成分(C)からなるマスターバッチと成分(B)とを混練する方法、等が挙げられる。
- 25 本発明で使用される芳香族ビニル系樹脂としては、ゴム質重合体の存在下又は非存在下に、不飽和芳香族化合物、不飽和シアン化合物、及び不飽和カルボン酸エステル化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種を共重合させたものである。

ゴム質重合体としては、オレフィン系、シリコン系等のゴムも使用可能であるが、ジエンを50重量%以上含むジエン系ゴムあるいはアクリル酸エステル系ゴムが特に好ま

しく、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。ジエン系ゴムとしては、ポリブタジエン、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリル酸-ブチル-ブタジエン共重合体等、アクリル酸エステル系ゴムとしては、ポリブチルアクリレートゴム等が例示でき、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。

不飽和芳香族化合物としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ジビニルベンゼン等が、また、不飽和シアン化合物としては、アクリロニトリル、およびメタクリロニトリル等が、また、不飽和カルボン酸エステル化合物としては、メタクリル酸アルキルエステルである、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸-*i*-プロピル、メタクリル酸-*n*-ブチル、メタクリル酸-*t*-ブチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸アリル、及びメタクリル酸ステアリル等が、アクリル酸アルキルエステルである、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸-*i*-プロピル、アクリル酸-*n*-ブチル、アクリル酸-*t*-ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、及びアクリル酸ステアリル等が挙げられる。これらはいずれも単独又は2種以上組み合わせて用いられる。さらにまた、これらと共重合可能な他の単量体も用いることができる。

芳香族ビニル系樹脂の具体例としては、ABS樹脂、AS樹脂、MABS樹脂、MBS樹脂、AAS樹脂、AES樹脂、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン- $\alpha$ -メチルスチレン共重合体、アクリロニトリル-メチルメタクリレート-ブタジエン-スチレン- $\alpha$ -メチルスチレン共重合体、ポリスチレン、スチレン- $\alpha$ -メチルスチレン共重合体、HIPS樹脂、メチルメタクリレート-スチレン共重合体、スチレン-マレイミド共重合体、スチレン-N-置換マレイミド共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン- $\beta$ -イソプロペニルナフタレン共重合体、アクリロニトリル-メチルメタクリレート-ブタジエン-スチレン- $\alpha$ -メチルスチレン-N-置換マレイミド共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体、スチレン-エチレン-ブテン-スチレンブロック共重合体、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソブチレン-スチレンブロック共重合体、臭素化

-メチルスチレン-イソブチレン共重合体等が挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。

本発明で使用する(E)フィラーとしては、シリカ、タルク、マイカ、ガラス繊維、中性粘土類、炭素繊維、芳香族ポリアミド繊維、炭化珪素繊維、チタン酸繊維等が例示される。上記フィラーは本発明の(D)樹脂組成物100重量部に対して1~100重量部、好ましくは5~50重量部の割合で、単独もしくは2種以上組み合わせて用いられる。上記範囲より多い場合は樹脂組成物の機械特性、成形流動性等のバランスが悪くなり、少ない場合は添加効果が乏しい。

本発明の(A)グラフト変性ポリオレフィン系樹脂又は(D)樹脂組成物には、必要に応じて、難燃剤、顔料、安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、核剤、滑剤等を添加することができる。

- 10 上記難燃剤としては、テトラブロモビスフェノールA、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジブロモフェニル)プロパン、ヘキサブロモベンゼン、トリス(2,3-ジブロモプロピル)イソシアヌレート、2,2'-ビス(4-ヒドロキシエトキシ-3,5-ジブロモフェニル)プロパン、デカブロモジフェニルオキシサイド、臭素化ポリフォスフェート、塩素化ポリフォスフェート、塩素化パラフィン等のハロゲン化難燃剤；
- 15 リン酸アンモニウム、トリクレジルフォスフェート、トリエチルフォスフェート、トリスクロロエチルフォスフェート、トリス( $\beta$ -クロロエチル)フォスフェート、トリシクロロプロピルフォスフェート、クレジルフェニルフォスフェート、キシレニルジフェニルフォスフェート、酸性リン酸エステル、含窒素リン化合物等のリン系難燃剤；赤リン、酸化錫、三酸化アンチモン、水酸化ジルコニウム、メタほう酸バリウム、水酸化
- 20 アルミニウム、水酸化マグネシウム等の無機系難燃剤、臭素化ポリスチレン、臭素化ポリ $\alpha$ -メチルスチレン、臭素化ポリカーボネート、臭素化ポリエポキシ樹脂、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリ $\alpha$ -メチルスチレン、塩素化ポリカーボネート、塩素化ポリエポキシ樹脂等の高分子難燃剤が例示される。

上記難燃剤は、本発明の(A)グラフト変性ポリオレフィン系樹脂又は(D)樹脂組成物100重量部に対して1~50重量部、好ましくは3~30重量部の割合で、単独又は2種以上組み合わせて用いられる。上記範囲より多い場合は機械特性、成形流動性等のバランスが悪くなり、少ない場合は添加効果が乏しい。

以下、実施例によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更実施可能で

ある。

なお、以下の記載において、「部」及び「%」は特に断らない限り、それぞれ「重量部」及び「重量%」を意味する。

(グラフト変性ポリオレフィン系樹脂の製造)

#### 5 実施例 1

耐圧密閉反応槽において、純水 6000 部に対して、シングルサイト触媒を用いて製造されたエチレン-オクテン共重合体(ダウ社製 ENGAGE EG8200 オクテン含有量 24 重量%、ムーニー粘度 8、密度  $0.87 \text{ g/cm}^3$ 、 $M_w/M_n$  2.1、メルトフロー比 ( $I_{10}/I_2$ ) 7.6) 1500 部、N-[4-(2,3-エポキシプロポキシ)-3,5-ジメチルベンジル]アクリルアミド 93.8 部、グリシジルメタクリレート 93.8 部、スチレン 187.6 部、1,1-ビス(4-tert-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン 4.56 部、第 3 リン酸カルシウム 31.5 部、及び乳化剤(花王株式会社製ラテムル PS:登録商標) 0.945 部を混入し、攪拌混合して水性懸濁液を得た。該水溶液を  $100^\circ\text{C}$  で 1 時間攪拌した後、更に  $110^\circ\text{C}$  で 3 時間攪拌して重合を完結させた。得られた粒子を水洗し、第 3 リン酸カルシウム、及びラテムル PS を除去した後、乾燥してグラフト変性ポリオレフィン系樹脂(GPO 1)を得た。

#### 実施例 2

耐圧密閉反応槽において、純水 6000 部に対して、シングルサイト触媒を用いて製造されたエチレン-オクテン共重合体(ダウ社製 ENGAGE EG8200 オクテン含有量 24 重量%、ムーニー粘度 8、密度  $0.87 \text{ g/cm}^3$ 、 $M_w/M_n$  2.1、メルトフロー比 ( $I_{10}/I_2$ ) 7.6) 1688 部、N-[4-(2,3-エポキシプロポキシ)-3,5-ジメチルベンジル]アクリルアミド 37.5 部、グリシジルメタクリレート 56.25 部、スチレン 93.8 部、1,1-ビス(4-tert-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン 4.56 部、第 3 リン酸カルシウム 31.5 部、及び乳化剤(花王株式会社製ラテムル PS:登録商標) 0.945 部を混入し、攪拌混合して水性懸濁液を得た。該水溶液を  $100^\circ\text{C}$  で 1 時間攪拌した後、更に  $110^\circ\text{C}$  で 3 時間攪拌して重合を完結させた。得られた粒子を水洗し、第 3 リン酸カルシウム、及びラテムル PS を除去した後、乾燥してグラフト変性ポリオレフィン系樹脂(GP

02)を得た。

#### 実施例3

耐圧密閉反応槽において、純水6000部に対して、シングルサイト触媒を用いて製造されたエチレン-オクテン共重合体(ダウ社製 ENGAGE EG8100 オク  
5 テン含有量24重量%、ムーニー粘度23、密度0.87g/cm<sup>3</sup>、Mw/Mn2.2、メルトフロー比(I<sub>10</sub>/I<sub>2</sub>)10.3)1500部、N-[4-(2,3-エポキシプロポキシ)-3,5-ジメチルベンジル]アクリルアミド93.8部、スチレン281.5部、1,1-ビス(4-tert-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン4.56部、第3リン酸カルシウム31.5部、及び乳化剤(花王株式会社製  
10 ラテムルPS:登録商標)0.945部を混入し、攪拌混合して水性懸濁液を得た。該水溶液を100℃で1時間攪拌した後、更に110℃で3時間攪拌して重合を完結させた。得られた粒子を水洗し、第3リン酸カルシウム、及びラテムルPSを除去した後、乾燥してグラフト変性ポリオレフィン系樹脂(GPO3)を得た。

#### 実施例4

15 耐圧密閉反応槽において、純水6000部に対して、シングルサイト触媒を用いて製造されたエチレン-オクテン共重合体(ダウ社製 ENGAGE EG8200 オクテン含有量24重量%、ムーニー粘度8、密度0.87g/cm<sup>3</sup>、Mw/Mn2.1、メルトフロー比(I<sub>10</sub>/I<sub>2</sub>)7.6)1500部、グリシジルメタクリレート93.8部、スチレン281.5部、1,1-ビス(4-tert-ブチルパーオキシ)3,3,5-  
20 トリメチルシクロヘキサン4.56部、第3リン酸カルシウム31.5部、及び乳化剤(花王株式会社製ラテムルPS:登録商標)0.945部を混入し、攪拌混合して水性懸濁液を得た。該水溶液を100℃で1時間攪拌した後、更に110℃で3時間攪拌して重合を完結させた。得られた粒子を水洗し、第3リン酸カルシウム、及びラテムルPSを除去した後、乾燥してグラフト変性ポリオレフィン系樹脂(GPO4)を得た。

#### 25 実施例5

シングルサイト触媒を用いて製造されたエチレン-オクテン共重合体(ダウ社製 ENGAGE EG8100 オクテン含有量24重量%、ムーニー粘度23、密度0.87g/cm<sup>3</sup>、Mw/Mn2.2、メルトフロー比(I<sub>10</sub>/I<sub>2</sub>)10.3)1700部、N-[4-(2,3-エポキシプロポキシ)-3,5-ジメチルベンジル]アク

リルアミド 37.0 部、*n*-ブチル-4,4-ビス(4-ブチルパーオキシ)バレレート 0.5 部をドライブレンドした後、2 軸押出機に毎時 15 kg の速度で投入し、シリンダー温度 200℃で熔融混練しペレット化した。該ペレットを 45℃で 12 時間乾燥してグラフト変性ポリオレフィン系樹脂(GPO5)を得た。

#### 5 実施例 6

シングルサイト触媒を用いて製造されたエチレン-オクテン共重合体(ダウ社製 ENGAGE EG8200 オクテン含有量 24 重量%、ムーニー粘度 8、密度 0.87 g/cm<sup>3</sup>、Mw/Mn 2.1、メルトフロー比(I<sub>10</sub>/I<sub>2</sub>) 7.6) 1700 部、グリシジルメタクリレート 56.0 部、スチレン 102.5 部、及び *n*-ブチル-4,4-ビス(4-ブチルパーオキシ)バレレート 2.5 部をドライブレンドした後、2 軸押出機に毎時 15 kg の速度で投入し、シリンダー温度 200℃で熔融混練しペレット化した。該ペレットを 45℃で 12 時間乾燥してグラフト変性ポリオレフィン系樹脂(GPO6)を得た。

#### 実施例 48

15 実施例 4 において、グリシジルメタクリレートの代わりに、N-[4-(2,3-エポキシプロポキシ)-3,5-ジメチルベンジル]アクリルアミドを用いた以外は実施例 4 と同様にしてグラフト変性ポリオレフィン系樹脂(GPO11)を製造した。

#### 実施例 49

実施例 1 において、ポリオレフィン系樹脂としてダウ社製 ENGAGE EG8200 の代わりに、ダウ社製 ENGAGE EG8100 を用いた以外は実施例 1 と同様にしてグラフト変性ポリオレフィン系樹脂(GPO12)を製造した。

#### 比較例 1

実施例 1 において、エチレン-オクテン共重合体の代わりに、シングルサイト触媒で製造しなかったエチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体(ヨウ素価 12、プロピレン含量 24 重量%、ジエン成分:エチリデンノルボルネン、ムーニー粘度 26、密度 0.87 g/cm<sup>3</sup>、Mw/Mn 4.9)を用いた以外は実施例 1 と同様にしてグラフト変性ポリオレフィン系樹脂(GPO7)を得た。

#### 比較例 2

実施例 1 において、エチレン-オクテン共重合体の代わりに、シングルサイト触媒で



製造しなかったエチレンープロピレンー非共役ジエン共重合体（ヨウ素価 12.5、プロピレン含量 24 重量%、ジエン成分：エチリデンノルボルネン、ムーニー粘度 60、密度 0.86 g/cm<sup>3</sup>、Mw/Mn 6.3）を用いた以外は実施例 1 と同様にしてグラフト変性ポリオレフィン系樹脂（GPO8）を得た。

#### 5 比較例 3

実施例 4 において、エチレンーオクテン共重合体の代わりに、シングルサイト触媒で製造しなかったエチレンープロピレン共重合体（プロピレン含量 26 重量%、ムーニー粘度 24、密度 0.86 g/cm<sup>3</sup>、Mw/Mn 5.1）を用いた以外は実施例 4 と同様にしてグラフト変性ポリオレフィン系樹脂（GPO9）を得た。

#### 10 比較例 4

実施例 6 において、シングルサイト触媒で製造しなかったエチレンーオクテン共重合体の代わりに、エチレンープロピレン共重合体（プロピレン含量 26 重量%、ムーニー粘度 24、密度 0.86 g/cm<sup>3</sup>、Mw/Mn 5.1）を用いた以外は実施例 6 と同様にしてグラフト変性ポリオレフィン系樹脂（GPO10）を得た。

#### 15 比較例 5

シングルサイト触媒を用いて製造されたエチレンーオクテン共重合体（ダウ社製 ENGAGE EG8200 オクテン含有量 24 重量%、ムーニー粘度 8、密度 0.87 g/cm<sup>3</sup>、Mw/Mn 2.1、メルトフロー比（I<sub>10</sub>/I<sub>2</sub>）7.6）をそのまま使用した。

#### 20 比較例 6

エチレンーオクテン共重合体の代わりに、シングルサイト触媒で製造しなかったエチレンープロピレンー非共役ジエン共重合体（ヨウ素価 12.5、プロピレン含量 24 重量%、ジエン成分：エチリデンノルボルネン、ムーニー粘度 60、密度 0.86 g/cm<sup>3</sup>、Mw/Mn 6.3）をそのまま使用した。

#### 25 製造例：芳香族ビニル系樹脂（ABS）

攪拌機及び冷却器付きの重合機に、窒素雰囲気下で、水 210 部、ジオクチルスルホコハク酸ソーダ 2 部、ソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.5 部、エチレンジアミン四酢酸二ソーダ 0.01 部、硫酸第一鉄 0.0025 部を仕込み、重合温度 65℃で、スチレン 78 部、アクリロニトリル 22 部を重合開始剤のパラメンタンハイド

ロパーオキサイド、連鎖移動剤のt-ブチルメルカプタンとともに、6時間かけて連続滴下した。滴下終了後、更に65℃で2時間攪拌を続けた後、重合を終了し、芳香族ビニル系樹脂(AV1)のラテックスを得た。

一方、別途攪拌機及び冷却器付きの重合機に、窒素雰囲気下で、水240部、ポリブ  
5 タジエンラテックス80部、ソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.2部、エチレンジアミン四酢酸二ソーダ0.012部、硫酸第一鉄0.003部を仕込み、重合温度60℃で、スチレン23部、アクリロニトリル7部を、重合開始剤のt-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートとともに、4時間かけて連続滴下した。滴下終了後、更に60℃で2時間攪拌を続けた後、重合を終了し、芳香族ビニル系樹脂(AV2)  
10 のラテックスを得た。

得られた上記2種のラテックスをAV1/AV2=3/1の割合で混合し、塩析、脱水、乾燥して、芳香族ビニル系樹脂(ABS)を得た。

(グラフト変性ポリオレフィン系樹脂の評価)

実施例1~6及び48~49、比較例1~4で得られたグラフト変性ポリオレフィン  
15 系樹脂(GPO1~GPO12)及び比較例5、6の未変性ポリオレフィン樹脂に関して、下記の方法で各種物性を評価した。

(1) キャピラリー溶融粘度:

250℃におけるキャピラリー溶融粘度を測定した。測定装置としては、東洋精機社製キャピログラフを用いた。滞留時間5分、せん断速度1216/secとした。

20 (2) 成形流動性:

シリンダー温度200℃、金型温度50℃において各試料を射出成形機(東芝株式会社 IS80EPN-2A)により射出成形し、成形流動性を評価した。

○: 成形流動性に優れる

△: 成形流動性にやや劣る

25 ×: 成形流動性に劣る

(3) 接着性:

各試料を2枚のアルミ基材の間に均一に乗せた後、200℃で5分間加熱圧縮し、試験片を作成した。この試験片を引き剥がし、接着性を評価した。

○: 接着性に優れる

△：接着性にやや劣る

×：接着性に劣る

特性評価結果を表1に示した。表1の結果から、本発明のグラフト変性ポリオレフィン系樹脂は優れた接着性は示し、さらにエポキシ基を有するにも関わらず

5 流動性にも優れていることがわかる。

表 1

			グラフト変性ポリオレフィン系樹脂の特性		
			熔融粘度 (poise)	成形流動性	接着性
10	実 施 例	1 GPO1	2020	○	○
		2 GPO2	1900	○	○
		3 GPO3	2800	○	○
		4 GPO4	1930	○	○
		5 GPO5	1820	○	○
	15	6 GPO6	1880	○	○
		48 GPO11	1910	○	○
20	比 較 例	49 GPO12	3043	○	○
		1 GPO7	7110	×	○
		2 GPO8	11400	×	○
		3 GPO9	3500	△	△
		4 GPO10	3360	△	△
		5 EOC	1515	○	×
		6 EPDM	5167	×	×

## 25 (熱可塑性樹脂組成物の製造)

実施例7～15、比較例7～13

ポリブチレンテレフタレート樹脂（ポリプラスチックス株式会社製 ジュラネックス  
2002：登録商標、表中、PBTと略す。）、上記実施例1～6及び比較例1～4で  
得られたグラフト変性ポリオレフィン系樹脂（GPO1～GPO10）又は未変性ポリ

オレフィン樹脂、触媒としてテトラブチルフォスフォニウムブロマイド（アルドリッチ製、表中、TBPBと略す。）及びガラスファイバー（日本電気硝子株式会社製 ECSO3T-195H/PS：登録商標）を表2に示す割合で混合した後、240℃に設定した45mmの2軸押出機（日本製鋼所株式会社 TEX44SS：登録商標）に毎時15kgの速度で供給し、スクリー回転数100rpmにて熔融混練した。押出物を水で冷却しペレット化した後、120℃で4時間乾燥することにより樹脂組成物を製造した。

実施例16～23、比較例14～20

ポリブチレンテレフタレート樹脂（ポリプラスチック株式会社製 ジュラネックス 2000：登録商標、表中、PBTと略す。）、ポリプロピレン樹脂（三井石油化学株式会社製 ハイボールJ900：登録商標）、上記実施例1～6及び比較例1～4で得られたグラフト変性ポリオレフィン系樹脂（GPO1～GPO10）又は未変性ポリオレフィン樹脂、及び触媒としてテトラブチルフォスフォニウムブロマイド（アルドリッチ製、表中、TBPBと略す。）を表3に示す割合で混合した後、240℃に設定した45mmの2軸押出機（日本製鋼所株式会社 TEX44SS：登録商標）に毎時15kgの速度で供給し、スクリー回転数100rpmにて熔融混練した。押出物を水で冷却しペレット化した後、120℃で4時間乾燥することにより樹脂組成物を製造した。

実施例24～31、比較例21～26

ナイロンー6樹脂（宇部興産株式会社製 UBE1013B）、上記実施例1～6及び比較例1～4で得られたグラフト変性ポリオレフィン系樹脂（GPO1～GPO10）又は未変性ポリオレフィン樹脂、及び触媒としてテトラブチルフォスフォニウムブロマイド（アルドリッチ製、表中、TBPBと略す。）を表4に示す割合で混合した後、250℃に設定した45mmの2軸押出機（日本製鋼所株式会社 TEX44SS：登録商標）に毎時15kgの速度で供給し、スクリー回転数100rpmにて熔融混練した。押出物を水で冷却しペレット化した後、120℃で12時間減圧乾燥することにより樹脂組成物を製造した。

実施例32～39、比較例27～32

ポリブチレンテレフタレート樹脂（ポリプラスチック株式会社製 ジュラネックス

800FP：登録商標、表中、PBTと略す。）、ナイロンー66樹脂（宇部興産株式会社製 UBE2020B）、上記実施例1～6及び比較例1～4で得られたグラフト変性ポリオレフィン系樹脂（GPO1～GPO10）又は未変性ポリオレフィン樹脂、及び触媒としてテトラブチルフォスホニウムブロマイド（アルドリッチ製、表中、TBPBと略す。）を表5に示す割合で混合した後、250℃に設定した45mmの2軸押出機（日本製鋼所株式会社 TEX44SS：登録商標）に毎時15kgの速度で供給し、スクリー回転数100rpmにて熔融混練した。押出物を水で冷却しペレット化した後、120℃で12時間減圧乾燥することにより樹脂組成物を製造した。

実施例40～47、比較例31～36

- 10 ポリカーボネート樹脂（帝人化成株式会社製 パンライトL-1250：登録商標）、上記実施例1～6及び比較例1～4で得られたグラフト変性ポリオレフィン系樹脂（GPO1～GPO10）又は未変性ポリオレフィン樹脂を表6に示す割合で混合した後、280℃に設定した45mmの2軸押出機（日本製鋼所株式会社 TEX44SS：登録商標）に毎時15kgの速度で供給し、スクリー回転数100rpmにて熔融混練した。押出物を水で冷却しペレット化した後、120℃で12時間減圧乾燥することにより樹脂組成物を製造した。

実施例50～52、比較例37～40

- 20 ポリカーボネート樹脂（出光石油化学株式会社製、タフロンA2200：登録商標）、上記実施例48及び49で得られたグラフト変性ポリオレフィン系樹脂（GPO11～GPO12）又は未変性ポリオレフィン系樹脂、及び上記製造例で得られた芳香族ビニル系樹脂（ABS）を表7に示す割合で混合した後、240℃に設定した45mmの2軸押出機（日本製鋼所株式会社 TEX44SS：登録商標）に毎時15kgの速度で供給し、スクリー回転数100rpmにて熔融混練した。押出物を水で冷却しペレット化した後、120℃で12時間減圧乾燥することにより樹脂組成物を製造した。

- 25 （熱可塑性樹脂組成物の評価）

（1）引張破断伸び：実施例7～23、比較例7～20で得られた樹脂組成物をシリンダー温度240℃、金型温度50℃に設定し、また実施例24～39、比較例21～32で得られた樹脂組成物をシリンダー温度250℃、金型温度60℃に設定し、また実施例40～47、比較例31～36で得られた樹脂組成物をシリンダー温度280℃、

金型温度 80℃ にそれぞれ設定し、射出成形機（東芝株式会社 IS80EPN-2A）により射出成形し、ダンベルを作成した。この試験片について、ASTM D638 に定められる方法に準じ、23℃での引張破断伸びを評価した。

（2）ウェルド破断伸び：上記射出成形条件において、ウェルド部を有するダンベル試験片を作成した。この試験片について、ASTM D638 に定められる方法に準じ、23℃でのウェルド引張破断伸びを評価した。

（3）アイゾット衝撃強度：上記射出成形条件において、厚さ 1/4 インチ及び 1/8 インチのアイゾットバーを作成した。実施例 50～52、比較例 37～40 で得られた樹脂組成物（表 7）については、シリンダー温度 250℃、金型温度 70℃ に設定し、試験片を作成した。また実施例 7～39 及び 50～52、比較例 7～32 及び 37～40 で得られた樹脂組成物（表 2～表 5、表 7）については、1/4 インチバーを用い、また実施例 40～47、比較例 31～36 で得られた樹脂組成物（表 6）については、1/4 及び 1/8 インチバーを用いて、ASTM D256 に定められる方法に準じ、23℃及び -30℃での V ノッチ付アイゾット衝撃強度を評価した。尚、実施例 50～52、比較例 37～40 で得られた樹脂組成物（表 7）については、23℃でのアイゾット衝撃強度を評価した。

（4）キャピラリー溶融粘度：実施例 7～23、比較例 7～20 で得られた樹脂組成物（表 2、表 3）について、東洋精機社製キャピログラフを用いて、250℃におけるキャピラリー溶融粘度を測定した。この際、滞留時間 5 分、剪断速度  $1216 \text{ sec}^{-1}$  の条件で測定を行った。

（5）成形流動性：上記射出成形条件において、3 mm 厚みの角形スパイラルを射出成形し、その長さ（mm）で成形流動性を評価した。尚、実施例 50～52、比較例 37～40 で得られた樹脂組成物（表 7）については、3 mm 厚みの蚊取り線香状スパイラルを用いて流動性を評価した。

（6）表面剥離性：上記射出成形条件において、ピンゲート径 0.8 mm、厚み 2 mm の金型にて試験片を作製した。実施例 16～23 及び実施例 50～52、比較例 14～20 及び比較例 37～40 で得られた樹脂組成物（表 3 及び表 7）について、JIS-K5400（塗料）に記載された碁盤目試験法に準じて表面剥離性を評価した。尚、表面剥離性の評価基準は以下の通りである。

◎：基盤目総数100個中、テスト後に残った基盤目の数が96以上。

○：基盤目総数100個中、テスト後に残った基盤目の数が91～95。

△：基盤目総数100個中、テスト後に残った基盤目の数が86～90。

×：基盤目総数100個中、テスト後に残った基盤目の数が85以下。

- 5 (7) 耐ヒートショック性：上記射出成形条件において、厚み1mmの金型を用いてウェルド部を有する試験片を作製した。実施例7～15、比較例7～13で得られた樹脂組成物（表2）について、140℃で2時間アニール処理した後、-30℃及び140℃の各温度でのヒートサイクルを50回行った。50サイクル終了時点で、試験片総数10個中、ウェルド部に割れが生じたものの個数から耐ヒートショック性を評価した。

10 評価基準は以下の通りである。

○：試験片総数10個中、ウェルド部での割れが発生した数が2以下。

△：試験片総数10個中、ウェルド部での割れが発生した数が3～5。

×：試験片総数10個中、ウェルド部での割れが発生した数が6以上。

特性評価結果を表2～表7に示した。

（以下余白）

表 2

組成物の配合割合				樹脂組成物の特性								
	PBT	GPO 種別	TBPB	GF	引張破断伸び (%)		74℃、10分間硬化度 (kg-cs/cm)		溶解粘度 (poise)	成形流動性 (mm)	耐ヒートショック性	
					φ2.0mm 部無	φ2.0mm 部有	23℃	-30℃				
実施例	7	95	5 GPO1	0.10	-	34.7	52.1	10.2	6.1	2080	123	○
	8	90	10 GPO1	0.09	-	105.3	138.7	15.1	7.8	2500	104	○
	9	60	10 GPO1	0.06	30	5.6	4.2	14.9	12.7	2620	78	○
	10	95	5 GPO2	0.10	-	30.4	53.9	9.3	5.9	1853	140	○
	11	90	10 GPO2	0.09	-	82.6	105.2	13.4	7.5	1910	137	○
	12	90	10 GPO3	0.09	-	44.7	92.1	16.2	8.0	2620	105	○
比較例	13	90	10 GPO4	0.09	-	38.0	63.2	12.0	7.4	2540	100	○
	14	90	10 GPO5	0.09	-	40.2	75.9	14.3	7.8	2470	119	○
	15	90	10 GPO6	0.09	-	35.7	52.9	11.1	7.0	2333	115	○
	7	90	10 (EOC)	-	-	78.9	8.2	7.0	4.1	1800	138	×
	8	90	10 (EPDM)	-	-	32.5	2.9	6.6	3.9	2030	140	×
	9	90	10 GPO7	0.09	-	65.3	3.6	12.1	6.8	2870	93	×
例	10	90	10 GPO8	0.09	-	12.7	20.1	6.3	4.2	3108	84	○
	11	60	10 GPO8	0.06	30	3.2	2.6	11.2	9.8	3200	59	○
	12	90	10 GPO9	0.09	-	21.0	5.4	12.5	7.3	2520	95	×
	13	90	10 GPO10	0.09	-	16.2	4.8	10.3	4.7	2670	90	×

EOC：未変性エチレン-オクテン共重合体（住友化学工業株式会社製 EOC200）

EPDM：未変性エチレン-プロピレン-ジエン共重合体（住友化学工業株式会社製 TER4033）



表 3

	組成物の配合割合				樹脂組成物の特性			
	PBT	PP	GPO 種類	TBPB	引張破断伸び (%)		成形流動性 (mm)	表面剥離性
					全体部断	全体部有		
16	70	20	10 GPO1	0.07	24.6	7.0	1230	211
17	70	15	15 GPO1	0.07	38.5	10.4	1321	196
18	70	20	10 GPO2	0.07	20.2	8.0	1176	236
19	70	15	15 GPO2	0.07	36.0	10.2	1236	215
20	70	15	15 GPO3	0.07	32.3	8.6	1304	199
21	70	15	15 GPO4	0.07	29.3	9.6	1266	205
22	70	15	15 GPO5	0.07	22.0	9.7	1270	202
23	70	15	15 GPO6	0.07	27.3	7.2	1289	211
14	70	30	—	—	1.2	1.0	1140	218
15	70	15	15 (EPC)	—	5.2	1.5	1203	210
16	70	15	15 (EPDM)	—	3.4	1.2	1352	192
17	70	15	15 GPO7	0.07	33.4	2.3	1765	155
18	70	15	15 GPO8	0.07	2.9	2.5	1526	168
19	70	15	15 GPO9	0.07	20.4	1.8	1512	170
20	70	15	15 GPO10	0.07	18.0	1.5	1390	200

EPC : 未変性エポキシ樹脂重合体 (伊ノ谷社製 E68200)

EPDM : 未変性エポキシ-7-oxabicyclo[2.2.1]ヘプタ-2-エン-7-イル-非共役ジエチル重合体 (三井物産社製 TER4033)

表 4

組成物の配合割合			樹脂組成物の特性			
	Ny 6	GPO 種類	TBPB	引張破断伸び (%)		成形流動性 (mm)
				ゴム部領域	ゴム部有	
24	95	5 GPO1	0.10	45.4	32.0	168
25	90	10 GPO1	0.09	56.3	29.3	149
26	95	5 GPO2	0.10	40.5	29.6	189
27	90	10 GPO2	0.09	81.2	30.5	175
28	90	10 GPO3	0.09	58.5	28.8	153
29	90	10 GPO4	0.09	45.4	31.8	154
30	90	10 GPO5	0.09	43.2	25.5	168
31	90	10 GPO6	0.09	40.1	29.0	165
21	90	10 (EOC)	—	39.5	3.5	172
22	90	10 (EPDM)	—	13.2	2.5	176
23	90	10 GPO7	0.09	40.4	4.4	121
24	90	10 GPO8	0.09	18.4	15.9	127
25	90	10 GPO9	0.09	23.2	6.8	135
26	90	10 GPO10	0.09	22.7	5.3	145

EOC : エチレン-オクチレン共重合体 (J'社製 EOC200)  
 EPDM : エチレン-プロピレン-ジエン共重合体 (J'社製 TER4033)

表 5

		組成物の配合割合				樹脂組成物の特性				
		PBT	Ny 66	GPO 種別	TBPB	引張破断伸び (%)		70℃引張強度 (kg・cm/cm)	成形流動性 (mm)	
						9.4%部無	9.4%部有			
実 施 例	32	70	30	5 GPO1	0.07	10.2	5.3	8.0	3.4	115
	33	70	30	10 GPO1	0.07	12.8	8.4	12.3	4.9	94
	34	70	30	5 GPO2	0.07	11.6	6.4	7.7	3.6	128
	35	70	30	10 GPO2	0.07	12.4	8.7	11.2	5.2	120
	36	70	30	10 GPO3	0.07	12.0	8.3	11.6	5.3	91
	37	70	30	10 GPO4	0.07	11.9	8.0	12.0	5.0	92
	38	70	30	10 GPO5	0.07	11.0	7.2	10.8	5.0	122
	39	70	30	10 GPO6	0.07	11.2	7.8	11.8	5.2	106
比 較 例	27	70	30	10 (EOC)	—	7.0	1.8	4.1	1.8	125
	28	70	30	10 (EPDM)	—	8.3	1.3	3.0	2.0	120
	29	70	30	10 GPO7	0.07	11.4	2.1	9.0	4.5	85
	30	70	30	10 GPO8	0.07	9.3	4.5	6.5	3.7	76
	31	70	30	10 GPO9	0.07	11.3	3.5	9.2	4.2	84
	32	70	30	10 GPO10	0.07	10.1	3.6	8.4	2.9	92

EOC : エポキシ樹脂重合体 (P'社製 E68200)

EPDM : エポキシ樹脂重合体 (P'社製 TER4033)

表 6

組成物の配合割合			樹脂組成物の特性								
	P C	G P O 種類	T B P B	引張破断伸び (%)		70°引張強度 (kg・cm/cm)			成形流動性 (mm)		
				9.4%部無	9.4%部有	23℃ 1/47f	23℃ 1/87f	-30℃ 1/47f 1/87f			
実 施 例	40	95	5 GP01	-	81.2	50.2	64.1	66.0	25.6	39.3	143
	41	90	10 GP01	-	102.7	87.8	69.8	70.7	34.3	53.5	122
	42	95	5 GP02	-	69.3	47.5	60.6	63.1	26.1	44.9	155
	43	90	10 GP02	-	105.1	100.2	69.3	71.3	30.9	51.5	138
	44	90	10 GP03	-	98.9	75.9	62.0	64.2	24.9	50.7	115
	45	90	10 GP04	-	97.6	80.4	66.8	69.3	22.6	41.3	121
	46	90	10 GP05	-	80.2	62.4	58.8	61.9	21.8	47.2	120
47	90	10 GP06	-	81.3	60.3	59.2	70.1	22.0	42.5	124	
比 較 例	31	90	10 (EOC)	-	104.9	24.3	19.0	32.2	8.0	13.4	148
	32	90	10 (EPDM)	-	59.1	9.7	16.1	29.3	8.8	12.6	130
	33	90	10 GP07	-	69.3	10.3	45.0	46.4	25.0	40.9	109
	34	90	10 GP08	-	53.5	32.5	30.1	40.7	19.1	20.9	82
	35	90	10 GP09	-	104.0	28.8	50.3	54.5	25.6	44.3	106
	36	90	10 GP010	-	88.7	23.1	46.9	49.8	23.0	18.7	110

EOC : エポキシ-アクリル共重合体 (ダウ社製 ECR200)

EPDM : エチレン-プロピレン-ダイアリル共重合体 (エチレン社製 TER4033)

表 7

		組成物の配合割合					樹脂組成物の特性		
		PC	ABS	GPO 種別	TBPB	7/16吋 衝撃強度 (kg・cm/cm)	表面剥離性	成形流動性 (mm)	
実施例	50	50	50	5 GPO11	—	70.3	◎	639	
	51	60	40	10 GPO11	—	63.8	◎	624	
	52	60	40	5 GPO12	—	61.0	◎	618	
比較例	37	50	50	—	—	55.0	×	558	
	38	60	40	—	—	53.8	×	551	
	39	50	50	5 EOC	—	54.7	×	580	
	40	60	40	10 EPDM	—	53.5	×	554	

EOC：未変性エチレン-オクテン共重合体（ダウ社製EG8100）

EPDM：未変性エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体（エニケム社製TER4033）

（以下余白）

表2の結果から、実施例7～15で得られた本発明の樹脂組成物は、ウェルド部の有無に係わらず、極めて高い引張破断伸びを示し、アイソット衝撃強度、流動性も良好である。さらに耐ヒートショック性にも優れていることが分かる。一方、比較例7、8ではグリシジル基を有する化合物で変性していないためポリブチレンテレフタレートとの相溶性に乏しくウェルド特性、耐ヒートショック性が改善されない。また比較例9～13ではウェルド特性、流動性あるいは耐ヒートショック性に問題がある。したがって本発明の樹脂組成物は、ウェルド特性、衝撃特性、流動性、さらには耐ヒートショック性といった物性バランスに優れていることが明らかである。

表3の結果から、実施例16～23で得られた本発明の樹脂組成物は、未変性のポリオレフィン系樹脂であるポリプロピレンを配合しても、ウェルド特性に優れ、流動性も良好である。また表面剝離性にも優れることから、本発明のグラフト変性ポリオレフィン系樹脂（GPO1～GPO6）は樹脂組成物の相溶性を向上させる相溶化剤としての働きが顕著であることが分かる。一方比較例では、元来相溶性の乏しいポリブチレンテレフタレート樹脂とポリプロピレン樹脂の相溶性を改善することはできず、ウェルド特性及び表面剝離性共に悪くなっている。

表4の結果から、実施例24～31で得られた本発明の樹脂組成物は、特にウェルド特性に優れ、さらに衝撃特性及び流動性も良好であることが分かる。比較例ではウェルド特性の改善効果が現れなかった。

表5の結果から、実施例32～39で得られた本発明の樹脂組成物は、本来相溶性の良好でないポリエステルとポリアミドを配合した場合でもウェルド特性、衝撃特性及び流動性が良好であることが分かる。特に優れたウェルド特性と流動性は顕著である。比較例では両樹脂間の相溶性を改善する効果が乏しいためウェルド特性が悪くなっている。

表6の結果から、実施例40～47で得られた本発明の樹脂組成物は、ウェルド特性、衝撃特性及び流動性に優れていることが明らかである。特に、ポリカーボネート樹脂で問題となる衝撃強度の厚み依存性が小さく、本発明の樹脂組成物は肉厚部品等にも適している。一方比較例では、衝撃強度の厚み依存性が大きくウェルド特性も劣っている。

表7の結果から、実施例50～52で得られた本発明の樹脂組成物は、表面剝離性が

大幅に改善されており、さらに耐衝撃性及び成形流動性も良好である。一方比較例では、ポリカーボネート樹脂と芳香族ビニル系樹脂の相溶性が不十分であるため表面剥離が激しく、耐衝撃性や成形流動性も悪い。

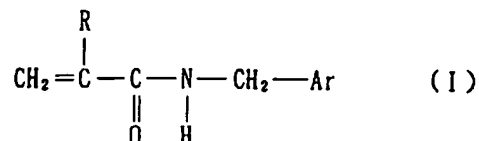
## 5 産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明による樹脂組成物は、流動性、ウェルド特性が大幅に改善され、さらに耐衝撃性もバランス良く備えている。このような本発明の樹脂組成物は、各種エンジニアプラスチック、特に自動車部品、家電部品、工業用部品、スポーツ用品、家具類等に有用である。

## 請 求 の 範 囲

1. (a-1) シングルサイト触媒で製造されたポリオレフィン系樹脂 100 重量部に対して、

(a-2) 下記一般式 (I)



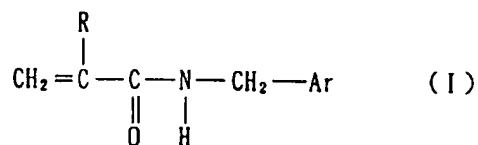
5 (式中、Ar は少なくとも 1 個のグリシジルオキシ基と結合した炭素数 6～23 の芳香族炭化水素基を示し、R は水素原子またはメチル基を示す。)

で表されるグリシジル基を有する化合物 (a-2a) 及び／又は不飽和グリシジルエステルからなるグリシジル基を有する化合物 (a-2b) 0.1～30 重量部を (a-2) 成分 100 重量部に対して 0.001～10 重量部の (a-4) ラジカル開始剤の存

10 在下で重合させてなるグラフト変性ポリオレフィン系樹脂。

2. (a-1) シングルサイト触媒で製造されたポリオレフィン系樹脂 100 重量部に対して、

(a-2) 下記一般式 (I)



15 (式中、Ar は少なくとも 1 個のグリシジルオキシ基と結合した炭素数 6～23 の芳香族炭化水素基を示し、R は水素原子またはメチル基を示す。)

で表されるグリシジル基を有する化合物 (a-2a) 及び／又は不飽和グリシジルエステルからなるグリシジル基を有する化合物 (a-2b) 0.1～30 重量部、および (a-3) ビニル系単量体 1～500 重量部を、(a-2) 成分と (a-3) 成分の合計

20 100 重量部に対して 0.001～10 重量部の (a-4) ラジカル開始剤の存在下で重合させてなるグラフト変性ポリオレフィン系樹脂。

3. (a-1) ポリオレフィン系樹脂の重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) の比で表される分子量分布 (Mw/Mn) が 3.5 以下であることを特徴とする



請求の範囲第1又は2項記載のグラフト変性ポリオレフィン系樹脂。

4. (a-1) ポリオレフィン系樹脂の重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比で表される分子量分布(Mw/Mn)が1.5~2.5の範囲にあることを特徴とする請求の範囲第3項記載のグラフト変性ポリオレフィン系樹脂。

- 5 5. (a-1) ポリオレフィン系樹脂のメルトフロー比( $I_{10}/I_2$ )が5.63以上であり、分子量分布(Mw/Mn)が下記式(II)

$$Mw/Mn \leq (I_{10}/I_2) - 4.63 \quad (II)$$

で表されることを特徴とする請求の範囲第1~4項記載のグラフト変性ポリオレフィン系樹脂。

- 10 6. (a-1) ポリオレフィン系樹脂の密度が、0.95 g/cm<sup>3</sup>以下であることを特徴とする請求の範囲第1~5項記載のグラフト変性ポリオレフィン系樹脂。

7. (a-1) ポリオレフィン系樹脂の密度が、0.88 g/cm<sup>3</sup>以下であることを特徴とする請求の範囲第6項記載のグラフト変性ポリオレフィン系樹脂。

- 15 8. (a-1) ポリオレフィン系樹脂が、エチレンと炭素数が3~10の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体である請求の範囲第1~7項記載のグラフト変性ポリオレフィン系樹脂。

9. (a-1) ポリオレフィン系樹脂中の $\alpha$ -オレフィン単位の含有率が0.1~50重量%である請求の範囲第8項記載のグラフト変性ポリオレフィン系樹脂。

- 20 10. (a-1) ポリオレフィン系樹脂中の $\alpha$ -オレフィン単位の含有率が20~35重量%である請求の範囲第9項記載のグラフト変性ポリオレフィン系樹脂。

11. (a-1) ポリオレフィン系樹脂が、エチレンと、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテンからなる群から選ばれる少なくとも1種の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体である請求の範囲第8~10項記載のグラフト変性ポリオレフィン系樹脂。

- 25 12. (a-1) ポリオレフィン系樹脂が、エチレンと1-オクテンとの共重合体である請求の範囲第11項記載のグラフト変性ポリオレフィン系樹脂。

13. (a-1) ポリオレフィン系樹脂が、エチレンと炭素数が3~10の $\alpha$ -オレフィンさらに非共役ジエンとの三元共重合体である請求の範囲第1~7項記載のグラフト変性ポリオレフィン系樹脂。

14. (a-1) ポリオレフィン系樹脂が、エチレン、プロピレンさらに非共役ジェンとの三元共重合体である請求の範囲第13項記載のグラフト変性ポリオレフィン系樹脂。

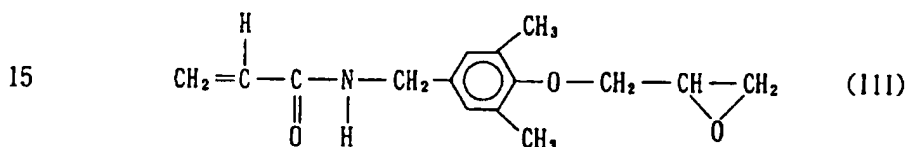
15. シングルサイト触媒がシクロペンタジエニル骨格を1つ以上有する配位子を含む金属錯体及び助触媒からなる1種以上の触媒組成物であることを特徴とする請求の範囲第1～14項記載のグラフト変性ポリオレフィン系樹脂。

16. 金属錯体がチタン、ジルコニウム、ハフニウムから選ばれる金属原子を含有する請求の範囲第15項記載のグラフト変性ポリオレフィン系樹脂。

17. 助触媒が有機アルミニウムオキシ化合物又はホウ素系化合物である請求の範囲第15項記載のグラフト変性ポリオレフィン系樹脂。

18. 助触媒がメチルアルモキサン又はトリス（ペンタフルオロフェニル）ボランである請求の範囲第17項記載のグラフト変性ポリオレフィン系樹脂。

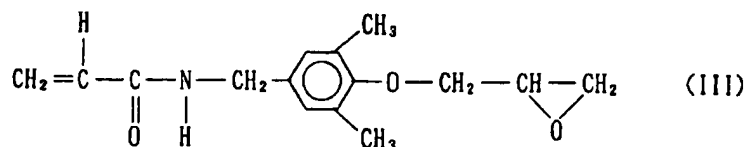
19. (a-2) 成分の一般式(I)で表されるグリシジル基を有する化合物(a-2a)が下記構造式(III)



で表される化合物である請求の範囲第1～18項記載のグラフト変性ポリオレフィン系樹脂。

20. (a-2) 成分の不飽和グリシジルエステルからなるグリシジル基を有する化合物(a-2b)がグリシジルメタクリレートである請求の範囲第1～18項記載のグラフト変性ポリオレフィン系樹脂。

21. (a-2) 成分が下記構造式(III)



25 脂。で表される化合物100重量部に対してグリシジルメタクリレート1～1000重量部含有する混合物である請求の範囲第1～18項記載のグラフト変性ポリオレフィン系樹脂。

22. (a-3) ビニル系単量体が、芳香族系ビニル化合物、アルキル基の炭素数が1~22であるアクリル酸アルキルエステル、アルキル基の炭素数が1~22であるメタアクリル酸アルキルエステル、アルキル基の炭素数が1~22であるビニルアルキルエーテル、ビニルアルコール、不飽和ニトリル化合物、不飽和アミノ化合物、アルキル基の炭素数が1~9であるマレイン酸ジアルキルエステル、アルキル基の炭素数が1~8であるアリルアルキルエーテル、ジエン化合物、無水マレイン酸、マレイン酸、アクリル酸、メタアクリル酸及び酢酸ビニルからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求の範囲第2~21項記載のグラフト変性ポリオレフィン系樹脂。

23. (a-3) ビニル系単量体がスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸アリル、酢酸ビニル及びアクリロニトリルからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求の範囲第22項記載のグラフト変性ポリオレフィン系樹脂。

24. グラフト変性ポリオレフィン系樹脂の製造方法が、(a-1)成分100重量部、(a-2)成分0.1~30重量部、及び(a-4)成分を(a-2)成分100重量部に対して0.001~10重量部含有した水性懸濁液を調製し、該水性懸濁液中の(a-2)成分を(a-1)成分に含浸せしめ、(a-2)成分を重合させることを特徴とする請求の範囲第1、3~21項記載のグラフト変性ポリオレフィン系樹脂。

25. グラフト変性ポリオレフィン系樹脂の製造方法が、(a-1)成分100重量部、(a-2)成分0.1~30重量部、及び(a-3)成分1~500重量部、及び(a-4)成分を(a-2)成分と(a-3)成分の合計100重量部に対して0.001~10重量部含有した水性懸濁液を調製し、該水性懸濁液中の(a-2)成分および(a-3)成分を(a-1)成分に含浸せしめ、(a-2)成分および(a-3)成分を重合させることを特徴とする請求の範囲第2~23項記載のグラフト変性ポリオレフィン系樹脂。

26. グラフト変性ポリオレフィン系樹脂の製造方法が、(a-1)成分100重量部、(a-2)成分0.1~30重量部、及び前記(a-2)成分100重量部に対して0.001~10重量部の(a-4)成分とを熔融混練せしめ、(a-1)成分に対し(a-2)成分を重合させることを特徴とする請求の範囲第1、3~21項記載のグラフト変性ポリオレフィン系樹脂。

27. グラフト変性ポリオレフィン系樹脂の製造方法が、(a-1)成分100重量部、(a-2)成分0.1~30重量部、(a-3)成分1~100重量部、及び前記(a-2)成分と(a-3)成分の合計100重量部に対して0.001~10重量部の(a-4)成分とを熔融混練せしめ、(a-1)成分に対し(a-2)成分および(a-3)成分を重合させることを特徴とする請求の範囲第2~23項記載のグラフト変性ポリオレフィン系樹脂。

28. 請求の範囲第1~27項記載の(A)グラフト変性ポリオレフィン系樹脂1~99重量%と、(B)ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂及びポリカーボネート樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂99~1重量%よりなる熱可塑性樹脂組成物。

29. 請求の範囲第28項記載の(D)熱可塑性樹脂組成物100重量部に対して、(C)未変性ポリオレフィン系樹脂を1~100重量部配合してなる樹脂組成物。

30. (C)未変性ポリオレフィン系樹脂が、プロピレン単独重合体、プロピレン-エチレン共重合体、エチレン単独重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、エチレン-ヘキセン共重合体、エチレン-オクテン共重合体、エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求の範囲第29項記載の樹脂組成物。

31. 請求の範囲第28~30項記載の樹脂組成物100重量部に対して、芳香族ビニル系樹脂を1~100重量部配合してなる樹脂組成物。

32. 芳香族ビニル系樹脂が、ゴム質重合体の存在下又は非存在下に、不飽和芳香族化合物、不飽和シアン化合物、及び不飽和カルボン酸エステル化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種を共重合させた樹脂である請求の範囲第31項記載の樹脂組成物。

33. 請求の範囲第28~32項記載の樹脂組成物100重量部に対して、(E)シリカ、タルク、マイカ、ガラス繊維、中性粘土類、炭素繊維、芳香族ポリアミド繊維、炭化珪素繊維、及びチタン酸繊維よりなる群から選ばれる少なくとも1種のフィラーを1~100重量部配合してなる樹脂組成物。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/03591

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> C08F255/00, 279/00, C08L51/00, 51/04, 23/00, 67/00,  
69/00, 77/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>6</sup> C08F4/60-4/70, 251/00-292/00, C08L51/00-51/10, 23/00-  
23/36, 67/00-67/08, 69/00, 77/00-77/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 59-62613, A (Showa Denko K.K.), April 10, 1984 (10. 04. 84), Claim; page 4, upper right column, 6th line from the bottom to lower left column, 3rd line from the bottom (Family: none)	1 - 33
Y	JP, 1-236214, A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), September 21, 1989 (21. 09. 89), Claim; page 3, upper right column, lines 1 to 8 & EP, 317358, A1	1 - 33
Y	JP, 63-254117, A (Copolymer Rubber & Chemical Corp.), October 20, 1988 (20. 10. 88), Claim & EP, 274744, A1	1 - 33
Y	JP, 3-294317, A (Tonen Corp.), December 25, 1991 (25. 12. 91), Claim & EP, 450982, A2	1 - 33
Y	JP, 3-296533, A (Tonen Corp.),	1 - 33



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search February 12, 1997 (12. 02. 97)	Date of mailing of the international search report February 25, 1997 (25. 02. 97)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/03591

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	December 27, 1991 (27. 12. 91), Claim (Family: none)	
Y	JP, 2-45510, A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), February 15, 1990 (15. 02. 90), Claim (Family: none)	1 - 33
Y	JP, 3-163088 (The Dow Chemical Co.), July 15, 1991 (15. 07. 91), Claim & EP, 416815, A2	1 - 33
Y	JP, 60-35008, A (Exxon Research & Engineering Co.), February 22, 1985 (22. 02. 85), Claim & EP, 128045, A1	1 - 33
Y	JP, 60-35007, A (Exxon Research & Engineering Co.), February 22, 1985 (22. 02. 85), Claim & EP, 129368, A1	1 - 33
Y	JP, 60-35006, A (Exxon Research & Engineering Co.), February 22, 1985 (22. 02. 85), Claim & EP, 128046, A1 & US, 4937299, A	1 - 33
Y	JP, 63-280703, A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), November 17, 1988 (17. 11. 88), Claim & EP, 294942, A1 & US, 5126301, A	1 - 33
Y	JP, 58-19309, A (Hoechst AG.), February 4, 1983 (04. 02. 83), Claim & EP, 69951, A1 & US, 4542199, A	1 - 33

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> C08F255/00, 279/00, C08L51/00, 51/04, 23/00, 67/00, 69/00, 77/00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> C08F4/60-4/70, 251/00-292/00, C08L51/00-51/10, 23/00-23/36, 67/00-67/08, 69/00, 77/00-77/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 59-62613, A (昭和電工株式会社) 10. 4月. 1984 (10. 04. 84), 特許請求の範囲, 第4頁右上欄下から6行目-左下欄下から3行目 (ファミリーなし)	1-33
Y	J P, 1-236214, A (住友化学工業株式会社) 21. 9月. 1989 (21. 09. 89), 特許請求の範囲, 第3頁右上欄1行目-8行目 & EP, 317358, A1	1-33
Y	J P, 63-254117, A (コポリマー・ラバー・アンド・ケミカル・コーポレーション) 20. 10月. 1988 (20. 10. 88), 特許請求の範囲 & EP, 274744, A1	1-33
Y	J P, 3-294317, A (東燃株式会社) 25. 12月. 1991 (25. 12. 91), 特許請求の範囲 & EP, 450982, A2	1-33
Y	J P, 3-296533, A (東燃株式会社) 27. 12月. 1991 (27. 12. 91), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-33

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 02. 97

国際調査報告の発送日

25.02.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

一色 由美子

印

4 J

7537

電話番号 03-3581-1101 内線 3458

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 2-45510, A (三井石油化学工業株式会社) 15. 2月. 1990 (15. 02. 90), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-33
Y	JP, 3-163088 (ザ ダウ ケミカル カンパニー) 15. 7月. 1991 (15. 07. 91), 特許請求の範囲&EP, 416815, A2	1-33
Y	JP, 60-35008, A (エクソン・リサーチ・アンド・エンジニアリング・カンパニー) 22. 2月. 1985 (22. 02. 85), 特許請求の範囲 &EP, 128045, A1	1-33
Y	JP, 60-35007, A (エクソン・リサーチ・アンド・エンジニアリング・カンパニー) 22. 2月. 1985 (22. 02. 85), 特許請求の範囲 &EP, 129368, A1	1-33
Y	JP, 60-35006, A (エクソン・リサーチ・アンド・エンジニアリング・カンパニー) 22. 2月. 1985 (22. 02. 85), 特許請求の範囲 &EP, 128046, A1&US, 4937299, A	1-33
Y	JP, 63-280703, A (三井石油化学工業株式会社) 17. 11月. 1988 (17. 11. 88), 特許請求の範囲&EP, 294942, A1 &US, 5126301, A	1-33
Y	JP, 58-19309, A (ヘキスト・アクチエンゲゼルシャフト) 4. 2月. 1983 (04. 02. 83), 特許請求の範囲&EP, 69951, A1 &US, 4542199, A	1-33